

**OPTICAL VARIABLE DEVICE**

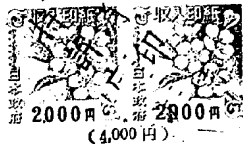
**Patent number:** JP52010745  
**Publication date:** 1977-01-27  
**Inventor:** YOSHIIKE NOBUYUKI; KONDOU SHIGEO; FUKAI SHIYOUICHI  
**Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
**Classification:**  
- international: **G02B5/22; G02F1/15; G02F1/153; G02F1/17; G09F9/30; G02B5/22; G02F1/01; G09F9/30; (IPC1-7): G02B5/22; G02F1/17**  
- european:  
**Application number:** JP19750086881 19750715  
**Priority number(s):** JP19750086881 19750715

**Report a data error here**

**Abstract of JP52010745**

**PURPOSE:**By making a high polymer film containing an electro-chemically reversible redox display material intervene between electrodes, an optical variable device having various outstanding characteristics can be obtained.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑨ 日本国特許庁

# 公開特許公報

特 許 願 (50)

昭和 50 年 7 月 15 日

特許庁長官殿

1 発 明 の 名 称  
光可変装置

2 発 明 者

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社内  
氏 名 ヨシキ 一 池 ノブ 幸  
(ほか2名)

3 特許出願人

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
名 称 (582) 松下電器産業株式会社  
代 表 者 松 下 正

4 代 理 人

〒 571  
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社内  
氏 名 (5971) 弁理士 中 尾 敏 男  
(ほか1名)  
(連絡先 電話(東京)453-3111 特許分室)

5 添付書類の目録

- (1) 明 細 書
- (2) 図 面
- (3) 委 任 状
- (4) 願 書 副 本

方 式 査  
1 通  
1 通  
1 通  
1 通

⑪特開昭 52 - 10745

⑬公開日 昭52.(1977) 1.27

⑭特願昭 50-86881

⑯出願日 昭50.(1975) 7.18

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

7036 Z3  
6628 S3  
7244 Z3

⑫日本分類

104 G0  
981D04  
104 A511.1

⑮ Int.Cl<sup>2</sup>

G0ZF 1117H  
G0ZB 51ZZ

明 細 書

1. 発明の名称

光可変装置

2. 特許請求の範囲

電気化学的に可逆酸化還元可能な表示材料を少なくとも一種類含有してなる高分子膜層を、一対の電極間に介在せしめたことを特徴とする光可変装置。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電気化学的に可逆酸化還元可能な表示材料を用いた光可変装置に関し、特にその表示材料が、酸化または還元により、光吸収スペクトルの波長域が変化することを利用して、透過特性または反射特性が適当に制御された電場の影響により選択的に変えられ得る装置に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は前記表示材料を、少なくとも一種類高分子膜中に含有させ、該高分子膜を一対の電極間に介在させ、該電極間に電圧印加することにより高分子膜中の表示材料を酸化もしくは還元させ、光の透過もしくは反射特

性を適宜に制御することを可能とした電気光学装置に関するものである。

本発明の目的は、迅速に光吸収特性を変えることができ、かつ低電圧で広い面積にわたって任意にかつ自由に吸光度を可変でき、表示材料の選択によっては任意の色吸収を可能としかつ完全に保存させることができるような、光可変装置を提供することにある。

いま、表示材料の電気化学的酸化還元反応の一般式を次式で表わすとする、



となる。

ここにおいて表示材料 Y がはた無色状態で存在し還元されることで X となり、X が特定の波長域を吸収するものとする。Y を高分子膜中に含有させ該高分子膜に一対の電極を用いて、直流電圧を印加すると、陰電極表面で 1 式の還元反応が生じ、X が析出して特定の波長域を吸収する。

この時、光吸収の吸光度 A は単位面積当りに析

出したXの分子数 $\mu$ に比例し比例定数を $k$ とすると、 $A = k/\mu \dots \dots \dots (2)$

が成立し、また単位面積当りに析出する分子数 $\mu$ は該電極間に流れる電気量 $Q$ に比例するので

$$A = kQ \dots \dots \dots (3)$$

(但し $k$ は定数)となる。

従って該電極間に流す電気量 $Q$ を外部回路(たとえば定電流電源)を用いて任意に変化させてやることにより吸収度 $A$ を連続的に変化できるものである。

以下図面を参照にしながら本発明を詳細に説明する。オ1図～オ5図は本発明の各実施例であり、図中の同一符号は同一機能を有するものとする。まずオ1表に示された高分子材料を1種類以上と、オ2表に示された表示材料を1種類以上と、オ3表に示された添加剤を必要に応じて加え、溶解に溶解した後高分子膜を形成する。(たとえば、N,N-ジエチル-4-ベンジリジニウムジプロマイド1部とハイドロキシエチルセルロース1部とグリセリン2部を水に溶解せしめ、板

上で乾燥させることにより高分子膜を得る。)

オ1表 高分子材料

- (a) 水溶性高分子材料 1.ポリビニルアルコール、2.ポリエチレンオキサイド、3.ハイドロキシエチルセルロース、4.カルボキシメチルセルロース、5.ハイドロキシエチルセルロース、6.ポリビニルプロリドン、7.ポリアクリル酸塩類、8.ポリメタクリル酸塩類、9.ポリアクリルアミド、10.ポリグリシン、11.アルギン酸、12.アラビアゴム、13.ゼラチン、14.デンプン、15.カゼイン、
- (b) アルコール溶解性高分子材料、1.N-メトキシメチル化ナイロン、

(以下余白)

オ2表 表示材料

(a) バイオロゲン誘導体(還元反応で無色から紫色)

①  $(R-N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} - \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} N-R)_2^{++} X^-$  (Rはアルキル基の様な置換基でたとえば、N,N,ジメチル4,4'-ビリジニウムジプロマイド)

②  $(-R-N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} - \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} N-R)_n$  (①の高分子体)

(b) ヨウ素化合物(酸化反応で無色から黄色)

①  $R^+ I^-$  (Rは第4級アンモニウムまたはビリジニウム等のヨウ素イオン $I^-$ と塩を形成できるもの、たとえばN-エチルビリジニウムアイオダイド)

(c) 2,2'-ジビリジニル誘導体(還元反応で無色から緑色) たとえば1,1'-ジエチレン、2,2'-ジビリジニウムジプロマイド

(d) 2,4'-ジビリジニル誘導体(還元反応で濃紫色)

たとえばN,Nジメチル-2,4'-ジビリジニウムジプロマイド

(e) ビリジニル誘導体  $(R-N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} - Y)^+ X^-$

①  $Y: -CO \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$  (還元反応で濃紫色) ②  $Y: -C(=O)CH_3$  (還元反応で緑色) ③  $Y: -CN$  (還元反応で紫色)

(f) その他電気化学的発色材料

オ3表 添加剤

1.グリセリン、2.エチレングリコール、3.プロピレングリコール、4.有機酸

オ1図(A)に示すように、前記高分子膜を、ガラスの様な透明基板1の表面に透明電極2(たとえば $SnO_2$ ,  $On_2O_3$ , Pt, Au)を設け、さらに透明基板3の上に透明電極4を設けた2枚の基板の間に電極が向い合うよりスペーサ5を介してサンドウィッチ状に介在させる。

今両電極間に直流電圧(たとえば高分子膜の膜厚が0.1mmのとき3V)を印加すると、表示材料が還元もしくは酸化される(バイオロゲン誘導体の場合には、電圧印加時に陰電極においてモノカチオンラジカルに還元され、紫色のみを透過する)。前記(4)式に従い、ある波長域の透過光量は流れた電気量 $Q$ にほぼ比例するので、連続的にある一定波長域の透過光量を変化させることができる。また、元の状態に戻すには逆電圧を任意に印加することで達成できる。

さらに、透過光の波長域の選択は次の方法で行える。①表示材料の選択、②反応電位の近い2種類以上の表示材料を高分子膜中に含有し、同時に反応せしめることで混合色を得る。③還元反応において着色するものと酸化反応で着色するものとを高分子膜中に含有し、陰極では前者を、陽極では後者をそれぞれ反応せしめ、混合色を得る。④オ1図に示すセルを2個以上重ね合わせることでより混合色を得る。この一実施例をオ2図に示す。

1～6はオ1図と同一の機能をも有する。7は透明基板でその両側に透明電極8及び9を設け、高分子膜6には高分子膜6中に含有される表示材料と異なる表示材料を含有できる。

以上上述の①～④において、任意の波長域の透過光が得られる。

さらにオ3図(A)に示す実施例の様に基板1の外側にミラー9を設けるか、同図(B)に示す実施例の様に電極2自身を反射率の高い金属(Au, Ag, Pt等)膜を用いることで反射光として利用できる。

当然のことながらオ4図に示す一実施例の様に

高分子膜を2枚以上重ね合わせて同様の効果が期待できるばかりでなく、高分子膜6にイオン交換膜の性質を持つものを使用すると、高分子膜6中に含有している表示材料が電界等で電極4への拡散を防じことができ、光可変操作をより簡単なものにできる。

またオ5図に示す実施例のごとく光導電体11と組み合わせて、入射光強度に相応する電気量を電気回路10を用いて流し、透過光強度を一定もしくは、入射光強度の関数として変化させることができる。また光導電体11の素子を適当に選択することで、赤外線もしくは紫外線を可視光に変換して観察できる。

本発明のさらに大きな特徴は、電極間に介在せしめる電解層に高分子膜を使用したことにある。一般に電解層としては、液体もしくは電解液をゲル化した層が用いられるが、これらの層に比較し高分子膜を使用することで表示に際し、表示板表面に析出した表示材料が拡散することなく電極表面にとどまるので、着色状態が水溶性のもので

も使用可能である。また、容易に大面積が得られかつセルの組立てが簡略化でき、液体層における蒸発リーク等の問題も解消でき、安定した長寿命の装置を提供する。また電解液として該高分子膜を使用し、電極表面上に酸化タンゲステン、酸化チタンを設け、酸化タンゲステン、酸化チタンの酸化還元における色変化を利用しての光可変装置も可能である。

以上詳述のごとく、本発明の光可変装置は、任意の波長域の光を任意の強度に連続的に透過または反射型で可変でき、かつ低電圧で、広い範囲面積にわたって作動できるものであり、きわめて工業的、かつ商品価値の高いものである。

本発明の装置は色フィルター光波長変換素子、汽車、バス、自動車等の窓ガラス、サングラス、マジックミラーなどとして有用である。

#### 4. 図面の簡単な説明

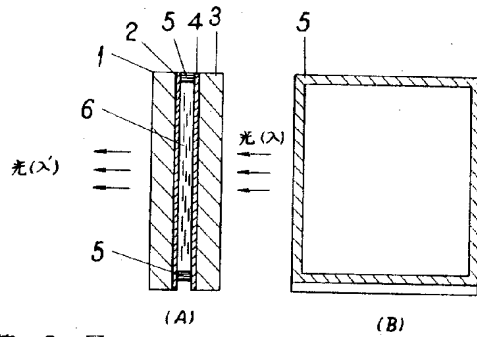
オ1図(A)は本発明の一実施例である光可変装置を示す側断面図、オ1図(B)は同正面図、オ2図は他の実施例である光可変装置を示す側断面図、オ

3図(A)、(B)、オ4図およびオ5図はそれぞれ別の実施例である光可変装置を示す側断面図である。

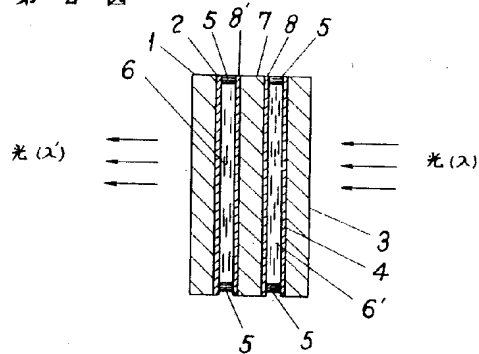
1, 2, 7...透明基板、2, 2...透明電極、6, 6, 6...高分子膜。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

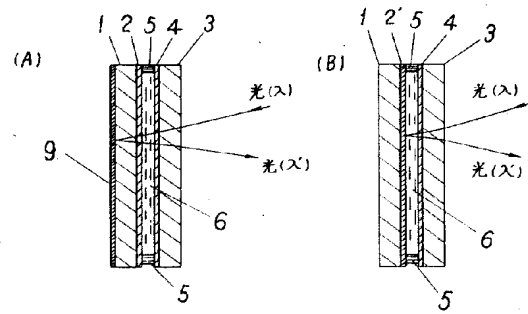
第 1 図



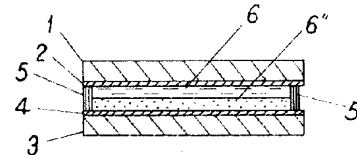
第 2 図



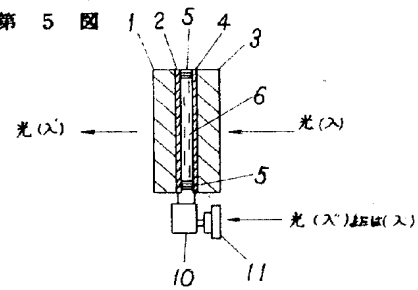
第 3 図



第 4 図



第 5 図



## 6 前記以外の発明者および代理人

## (1) 発明者

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社内  
氏 名 コン近 トウ藤 シゲ繁 オ雄

住 所 同 所

氏 名 フカ深 イ井 マサ正 カズ一

## (2) 代理人

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社内  
氏 名 (6152) 弁理士 粟野重孝